PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-159945

(43) Date of publication of application: 09.07.1991

(51)Int.CI.

C04B 28/04 C04B 24/00 // C04B 22/12

(21)Application number: 01-299346

(71)Applicant : LION CORP

(22) Date of filing:

17.11.1989

(72)Inventor: MORITA HIROSHI

ITO TOKUJI

MIYAGAWA JUNPEI

(54) ADDITIVE FOR CEMENT MORTAR AND/OR CONCRETE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title additive intended to improve the corrosion- inhibitory effect for reinforcing steel, containing, as the essential ingredient, a specific diphosphonic acid derivative.

CONSTITUTION: Cement is incorporated with (A) 0.01-10wt.% of at least one kind of diphosphonic acid derivative of the formula (R is 1-21C alkyl, alkenyl, arylalkyl or aryl; M1-4 are each H, basic nitrogencontg. compound or metallic cation) and, if needed, (B) such ingredient(s) as rust preventive like a nitrate or amine, fine aggregates, coarse aggregates and/or superplasticizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Seite 2 von 2

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

٠, ١

 Γ .

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-159945

®Int. Cl. 5

識別配号

庁内整理番号

@公開 平成3年(1991)7月9日

28/04 C 04 B 24/00 22/12 // C 04 B

6791-4G 6791-4G 6791-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

会発明の名称

セメントモルタル及び/又はコンクリート用添加剤

②特 願 平1-299346

223出 願 平1(1989)11月17日

個発 明 者 浩

千葉県千葉市高洲3丁目5-4-801

明 の発 者

藤 刑

田

亚 純

ᇹ

篤

千葉県習志野市谷津6-16-11 ライオン株式会社寮内 東京都新宿区西早稲田2-14-18

個発 明 者 勿出 願 人 ライオン株式会社

森

伊

東京都墨田区本所1丁目3番7号

弁理士 池浦 個代 理 人 敏明 外1名

細

1. 発明の名称

セメントモルタル及び/又はコンクリート 用添加剤

- 2.特許請求の範囲
- (1)下記一般式

(式中、Rは炭素数1~21のアルキル基、アルケニ ル基、アルキルアリール基又はアリール基、Hs., No. No. 及びMaは水素、塩基性窒素含有化合物又 は金属のカチオンを表わし、M.~M。はそれぞれ **同一又は異なってもよい。)**

で表わされるジホスホン酸誘導体の1種以上を必 須成分とすることを特徴とするセメントモルタル 及び/又はコンクリート用添加剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の分野〕

本発明は、ジホスホン酸誘導体を必須成分とす るセメントモルタル及び/又はコンクリート用添 加剤に関する。

〔従来技術とその問題点〕

従来、鉄筋セメントモルタル及び/又はコンク リートからなる建築造物は、非常に耐久性に僅れ ているとされており、事実、建設後、数十年を経 て今日なお健全にその機能を果たしているものが 数多くみられる。鉄筋セメントモルタル及び/又 はコンクリート(以下コンクリートと略称する。) は今日でもなお最も、大量に使用されている多く の長所をもった土木建築材料であるが、コンクリ ート中に補強材として使用されている鉄筋および /又は鉄骨(以下、鉄筋と略称する。)の腐食によ り、コンクリート構造物の耐久性が低下している 場合も少なくない。

これは大気中のSOx、NOx等の酸性ガス及び炭酸 ガスがコンクリート中の水分に吸収されコンクリ ート構造物が中性化することあるいはSOx、NOx等

に起困する酸性酸がコンクリート構造物を認らし、・ 中性化(更には酸性化)し、鉄筋を腐食すること等 が原因とされている。

このような鉄筋の腐食を抑制するために、コンクリート混錬時に防瘡剤を添加することも知られているが、従来公知のコンクリート配合用の防瘡剤では、鉄筋の防鎖効果は一応図れるものの、未だ十分に満足させるものではなかった。

即ち、従来の防鎖剤を配合したコンクリート構造物は、酸性弱等により中性化され、鉄筋が腐食し、コンクリートの膨張、破損(襲裂)するという欠点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、従来の防錆剤を配合したコンクリート用添加剤とは異なり、鉄筋の腐食抑制効果に優れた新規なコンクリート用添加剤を提供することをその課題とする。

[課題を解決するための手段]

本発明によれば、下記一般式

- 3 -

し、それらM₁~M₄は同一であってもよいし、また 異なるものであってもよい。

塩基性窒素化合物としては

有機飛基、好ましくは炭素数 1-18の有機飛基を設わす)で示されるものであり、例えばアンモニア、モノメチルジエタノールアミン、トリメエタリルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルでラン、エーリン、ステアリンルアミンが挙げられる。好まして、カルシウム、カルシウム、強強の国際を展開して、アリウム、カルシウム、カルシウム、乗船、大学のの国際を展開して、アリウム、カルシウム、カルシウム、アリウム、カルシウム、東鉛、アンガン、アルミング、アルミニウムである。バリウム、バリウム、アルミニウムである。

(式中、Rは炭素数1-21のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基又はアリール基、M₁, M₁及びM₂は水素、塩基性窒素含有化合物又は金属のカチオンを表し、M₁-M₄はそれぞれ同一又は異なってもよい。)

前記一般式において R は、炭素数 1~21のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基又はアリール基である。この場合アルキル基、アルケニル基として炭素数 1~21のものが一般的であり、直鎖であっても分岐していてもよく、好ましくは炭素数 1~18である。

またアリール基としてはフェニル基及びそのアルキル置換体、例えば炭素数1~12のアルキル基を 有するアルキルフェニル基等が包含される。

また前記一般式において、M₂,M₂,M₃及びM₄は水 素、塩基性窒素含有化合物又は無機カチオンを示

- 4 -

前記一般式で表わされるジホスホン酸の具体例 としては、例えば1-ヒドロキシエチリデン1,1-ジ ホスホン酸及びその2-ジメチルアミノエタノール 塩、モルホリン塩、又はカルシウム塩、亜鉛塩、 マンガン塩、マグネシウム塩、パリウム塩、アル ミニウム塩:1-ヒドロキシブチリデン1,1-ジホス ホン酸及びそのトリエタノールアミン塩、モルホ リン塩又はカルシウム塩、亜鉛塩、マンガン塩、 マグネシウム塩、バリウム塩、アルミニウム塩: 1-ヒドロキシヘキシリデン1,1-ジホスホン酸及び その2-ジメチルアミノエタノール塩、モルホリン 塩又はカルシウム塩、亜鉛塩、マンガン塩、マグ ネシウム塩、バリウム塩、アルミニウム塩:1-ヒ ドロキシドデシリデン1.1-ジホスホン酸及びその トリエタノールアミン塩、モルホリン塩又はカル シウム塩、亜鉛塩、マンガン塩、マグネシウム塩、 バリウム塩、アルミニウム塩:1-ヒドロキシヘキ サデシルデン1,1-ジホスホン酸及びその2-ジメチ ルアミノエタノール塩、モルホリン塩又はカルシ ウム塩、亜鉛塩、マンガン塩、マグネシウム塩、

バリウム塩、アルミニウム塩:1-ヒドロキシフェニルメタン1・1-ジホスホン酸及びそのトリエタノールアミン塩、モルホリン塩又はカルシウム塩、亜鉛塩、マンガン塩、マグネシウム塩、バリウム塩等が挙げられるが、特に、好ましく使用されるジホスホン酸誘導体としては、1-ヒドロキシエチリデンの多価金属塩である。

本発明に係る前記ジホスホン酸誘導体の使用量はセメントに対し、0.01~10重量パーセント(以下%と略称する。)であり、好ましくは0.02~5%である。ジホスホン酸誘導体の添加量が0.01%未適では防館効果が不十分であり、一方10%を越えると、コンクリートの練り性状及びコンクリート硬化体性能が低下するために好ましくない。

本発明に係るコンクリート用添加剤は、前記ホスホン酸誘導体を必須成分とするものであるが、必要に応じて公知の防館剤を併用してもよい。併用可能な防館剤としては、亜硝酸塩、クロム酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、アミン類、モルブデン酸塩、石灰窒素、アルキルフェノール類、メルカプタン

- 7 -

の床材および船底のコーティング材等としてのモルタル中に配合すると極めて効果的な性能を示す。 (実施例)

次に、本発明を更に詳細に説明するために、以 下に実施例を示す。

実施例-1

〔試験片の作成〕

セメント(c); 普通ポルトランドセメント(日本セメント社製) 細骨材(s); 木更溶産陸砂(最大径2.5mm、比重2.62) 塩化ナトリウム;塩化ナトリウム(純正化学社製1級試薬) 滅水剤; ポゾリス版70(日間マスタービルダーズ社製)

水 ;水道水

防鳍荆; 表一1記報品

鉄筋 ; 黒皮を取り去り脱脂した ¢9mmの鋼棒

上記のセメント(c)100kgと細骨材(s)250gを程度20℃、湿度65%の恒温恒湿室に24時間静留し、20℃、65%の恒温恒湿室で(c)/(s)=1/2.5になるように204容量のモルタルミキサーに入れ、30秒間空練りを行う。次いで、流動化剤ポゾリスNa70をセメントに対し、0.25銀量%になるように添加し、

類、ニトロ化合物等が例示される。

又、本発明のコンクリート用添加剤には、コンクリートの主成分であるセメント、細骨材、粗骨材、逸動化剤、AE・液水剤、水の他に必要に応じて、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の高分子物質、ポリマーラテックス、着色顔料、キレート剤、防腐剤、PH関整剤、可塑剤、早強剤、遅硬剤、適電剤(存電防止剤)、微粒子化シリカ及び自土類の駆体材ならびにポリエステル等の合成繊維、原等の天然繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラス繊維、炭素繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラス繊維等の強化剤を補助添加成分として用いてもよい。(効果)

本発明に係るコンクリート用添加剤は、鉄筋コンクリート構造物のコンクリートの中性化による 鉄筋の腐食を著しく抑制できることから、コンク リートの膨張更には、ヒビ剤れ、破損(曝裂)等の 発生を防ぐことができる。

従って、本発明のコンクリート用添加剤を、海 浜地区飛来塩の到達地区でのコンクリート構造物、 ACL鉄筋防食等の防食ライニング材、船舶デッキ

-8-

更にフロー値が210±10mmになるように水を加え、 60秒間視線し、モルタルを得る。

(性能評価)

(1) 練り上り性状

フロー値及び単位容積重量をJIS-A-5201、JIS-A-1174に準じて行った。

- (2) 硬化体性能
- i)強度

圧縮強度及び曲げ強度は、JIS-A-1172に準じて 20で標準養生で材令1週及び材令4週の試験体を測 定した。

11) 乾燥収縮率

乾燥収縮率はJIS-A-1178により、材合13週までの試験体を翻定した。

111) 発銷促進試験

モルタル中に塩化ナトリウムをセメントに対し、0.5重量 8添加した塩分入りモルタルとし、第1図のようにセットした試験体を、20℃RH80%で2週間養生した後に、10気圧、180℃のオートクレーブ養生を3回(1回/1日)3日間行い、試験体から鉄筋

を取り出し錯面稜を閉定し、防錯率を算出した。 iv) 中性化促進試験

20℃RH80%の恒温恒温室中で養生2週の試験体を30℃、CO。ガス濃度5%中に材令1ヶ月及び3ヶ月放置し、その断面の中性化率を面積法により測定した。 以上の試験測定結果を表~1に示す。

試料№1~5は本発明であり、ジホスホン酸誘導体を添加することにより、鉄筋の腐食を著しく抑制でき、硬化体性能も良好であることが判る。

又、試料 № 6-8 は比較例である。

- 11 -

実施例-2

実施例-1に準じ、Rとして、表-2に示すアルキル基を有する1-ヒドロキシアルキリデン1,1-ジホスホン酸亜鉛塩をセメントに対し、0.1重量%を添加し、モルタルを調製し、モルタルの練り性状及び硬化体性能を測定した。

結果を表-2に示す。試料 ko 1,8,10 は本発明の実施例であり、試料 ko 11 は比較例である。

表-2

	BOASINO.		1	9	10	11		
0	ホスホン酸類 アルキル基の	遵体 炭素数	C,	C.	C ₁ ,	C2.		
練	w/c		58.3	57.8	58.1	58.3		
材は状	単位容積重	1 (kg/2)	2.128	2.122	2.110	2.109		
*	フロー値(ロ	m)	218	215	219	210		
\vdash	圧縮強度	1 w	295	299	285	287		
硬	(kgf/cm²)	(kgf/ca²) 4w 曲げ強度 1w		365	358	350		
化	曲げ強度			59	60	59 63		
体	(kgf/cz²) 4w 防衛率(%)		62	63	65			
性			92.8	90.3	91.1	86.2		
能	収縮率(長さ	≚、,,,,,,)	-0.113	-0.114	-0.115	-0.121		
	中性化率((S)	48.5	51.5	51.5 50.9			

ł				١l	ı			3	53.9	2.137	225	30	357	8	5	3.6	0.124	28.7
	l		_'_	_'_		_'_		7	20	2.	2			Ц	4	-1	-+	7
	比較例	-			1	1	4.0	1	58.2	2.141	216	335	366	23	8	70.3	-0.127	88
		9		1	_	1	-	i	58.3	2,107	802	321	343	22	99	58.2	-0.125	67.9
		5	0.05	-		-	-		58.2	2.127	218	315	359	58	67	90.1	-0.118	51.4
		4	1	1	1	0.1	ı	i	57.2	2,183	219	307	371	09	69	80.4	-0.112	49.8
	田田田	II		1	0,10	1	1	i	57.8	2.127	215	305	372	28	99	94.5	-0.115	47.6
Š.	英	2	1	0.10	ı	ı	i	i	58.3	2.121	213	297	348	21	8	92.3	-0.114	51.2
		1	0.10			١	i	i	58.3	2.128	218	295	355	83	29	92.8	-0.113	48.5
			1- ヒドロ キシ エナリルソ	トドロキンノチリアン1.1-シポスポン暦の4	1-ヒドロキシヘキシリデン 1-1-ジャスポン酸VD	1-ドドロキンドチリアン 1-ドドロキンドチリアン	群数	ب ا	ا	田什校路長中(4,0/0)	7口一值(08)	A	4 w	A	A D	(g)	(長さ、110)	化 率 (\$)
	, g	Ç	1-ドドロネ	1-KFD4	1-E K D 4	1-K K D 4	7 H			田 (f) 数 f)	700	开级路底	(ket/cm²)	世界が田	(ref/cm)	23	以解释	1
			盎霉		智 展		×		#	額り性状 現化体性館						}		
			224 4		· * (5)			性 鶴										

- 12 -

実施例-3

実施例-1に準じ、1-ヒドロキシブチリデン1,1-ジホスホン酸ジメチルアミノエタノール塩を表-3に示す割合で添加し、モルタルを調整し、モルタルの練り性状及び硬化体性飽を測定した。

結果を表-3に示す。試料 No.12~14は本発明の実施例であり、試料 No.11と15は比較例である。

表-3

	5CF No.		11	12	13	14	15	
Г	添加量 (C×vt%)		0	0.02	2	8	13	
練	w/c		58.3	58.2	58.1	58.1 57.9		
軟り性状	単位容質量量(kg	/Q)	2.107	2.128	2,129	2,210	2,183	
択	フロ一値(209	216	218	219	218	
Н	圧縮強度	1 w	321	312	318	299	255	
硬	(kgf/cm²)	4w	343	355	357	339	296	
化	曲げ強度 1w (kgf/cm²) 4w		55	57	58	56	45	
体			56	66	67	62	53	
性			59.2	90.7	93.5	96.9	91.7	
能	収縮率(長さ	, m)	-0.125	-0.119	-0.117	-0.119	-0.123	
	中性化率(76.8	51.5	47.3	43.7	59.3		

4. 図面の簡単な説明 第1図は本発明において、発館促進試験に供す る試験体の説明図である。

> 特許出顧人 ライオン株式会社 代理人弁理士 池 浦 敏 明 (ほか名) .

> > - 15 -

